

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 2 0 日
Date of Application:

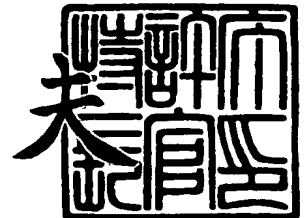
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 6 9 5 7 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 6 9 5 7 7]

出 願 人 昭和電工株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 1025111

【提出日】 平成14年12月20日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明の名称】 リン化硼素系半導体発光素子、その製造方法及び発光ダイオード

【請求項の数】 12

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県秩父市大字下影森 1 5 0 5 番地 昭和電工株式会社 研究開発センター内

 【氏名】 宇田川 隆

【特許出願人】

 【識別番号】 000002004

 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100077517

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 石田 敬

 【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

 【識別番号】 100092624

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

 【識別番号】 100087413

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0200971

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リン化硼素系半導体発光素子、その製造方法及び発光ダイオード

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 単結晶基板の表面上に設けられた n 形の下部クラッド層と、n 形下部クラッド層上に設けられた n 形の III 族窒化物半導体からなる井戸層と障壁層とを備えた量子井戸構造の発光層と、発光層上に設けられた p 形リン化硼素系半導体からなる上部クラッド層と、p 形上部クラッド層に接触させて p 形のオーミック電極とが形成されて成るリン化硼素系半導体発光素子に於いて、p 形上部クラッド層が、上記量子井戸構造の最終端を成す n 形 III 族窒化物半導体からなる障壁層または井戸層に接合させたリン化硼素系半導体から成る非晶質層を介して設けた、p 形リン化硼素系半導体単結晶層から構成されていることを特徴とするリン化硼素系半導体発光素子。

【請求項 2】 上記非晶質層が、上記井戸層よりも低温で成長されたリン化硼素系半導体非晶質層であることを特徴とする請求項 1 に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

【請求項 3】 上記非晶質層上に、当該非晶質層よりも高温で成長されたリン化硼素系半導体から成る第 2 の非晶質層を有し、当該第 2 の非晶質層に接合して p 形上部クラッド層が設けられていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

【請求項 4】 p 形上部クラッド層は、転位密度が量子井戸構造の発光層を成す障壁層及び井戸層の転位密度以下である p 形リン化硼素系半導体単結晶層から構成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

【請求項 5】 p 形上部クラッド層に設けられる p 形電極が、p 形上部クラッド層に接触して設けられた、p 形上部クラッド層を成す p 形リン化硼素系半導体単結晶層と非オーミック接触する材料から形成された底面電極と、底面電極上に設けられた、p 形上部クラッド層を成す p 形リン化硼素系半導体単結晶層とオーミック接触する材料から形成された p 形オーミック電極との積層構造から構成

されていることを特徴とする請求項 1.~ 4 の何れか 1 項に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

【請求項 6】 p 形クラッド層に設けられる p 形電極の底面電極が、金・錫、または金・珪素合金から構成され、p 形オーミック電極が金・ベリリウム、または金・亜鉛合金から構成されていることを特徴とする請求項 5 に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

【請求項 7】 p 形オーミック電極が p 形電極の底面電極上に形成され、かつ底面電極が形成されていない p 形クラッド層の表面上に帯状電極として延在していることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

【請求項 8】 請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のリン化硼素系半導体発光素子からなる発光ダイオード。

【請求項 9】 単結晶基板の表面上に、n 形の下部クラッド層と、n 形の下部クラッド層上に設けられた n 形の III 族窒化物半導体からなる井戸層と障壁層とを備えた量子井戸構造の発光層と、発光層上に設けられた p 形リン化硼素系半導体単結晶からなる上部クラッド層とを順次、積層させた後、p 形上部クラッド層に接触させて p 形のオーミック電極を形成してリン化硼素系半導体発光素子を製造する方法に於いて、上記の量子井戸構造の最終端を成す n 形 III 族窒化物半導体からなる障壁層または井戸層に接合させて、量子井戸を構成する最終端の障壁層または井戸層よりも低温でリン化硼素系半導体から成る非晶質層を積層させた後、当該非晶質層上に p 形リン化硼素系半導体単結晶層を形成することを特徴とするリン化硼素系半導体発光素子の製造方法。

【請求項 10】 リン化硼素系半導体から成る非晶質層を堆積する第 III 族及び第 V 族構成元素の原料の単位時間当たりの濃度、即ち、V/III 比率が 0.2 ~ 50 の範囲内であることを特徴とする請求項 9 に記載のリン化硼素系半導体発光素子の製造方法。

【請求項 11】 リン化硼素系半導体から成る非晶質層を 350 ~ 650℃ の範囲の温度で形成した後、p 形リン化硼素系半導体単結晶層を 1000 ~ 1200℃ の範囲の温度で形成することを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載のリン化硼素系半導体発光素子の製造方法。

【請求項 12】、p 形リン化硼素系半導体単結晶層を気相成長法で形成した後、低抵抗化のための熱処理を行わないことを特徴とする請求項 9～11 のいずれか 1 項に記載のリン化硼素系半導体発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リン化硼素系半導体発光素子及びその製造方法に係り、半値幅が小さく単色性に優れる発光をもたらせる量子井戸構造の発光層を備え、且つ、良好な順方向電圧及び逆方向耐電圧をもたらす構成からなる p 形クラッド層を備えたリン化硼素系半導体素子を構成するための技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、III 族窒化物半導体は、発光ダイオード（英略称：LED）或いはレーザダイオード（英略称：LD）等の窒化物半導体素子を構成するために利用されている（例えば、非特許文献 1 参照）。結晶基板上に積層された III 族窒化物半導体層の積層構造体から作製されている従来の一般的な化合物半導体 LED の断面構造を図 1 に例示する。実用化に至っている III 族窒化物半導体 LED にあって、基板 101 には、サファイア（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶）や炭化珪素（化学式：SiC）単結晶がもっぱら利用されている。基板 101 表面上には、発光層 103 への発光及びキャリアの「閉じ込め」を期すための下部クラッド層 102 が設けられている。下部クラッド層 102 は、発光層 103 を構成する材料よりも禁止帯の広い III 族窒化物半導体、例えば、n 形の窒化アルミニウム・ガリウム（化学式： $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ： $0 \leq x \leq 1$ ）から構成されるのが通例となっている（例えば、上記の非特許文献 1 参照）。下部クラッド層 102 上には発光層 103 が積層される。発光層 103 は、所望の発光波長が得られる様に構成元素の組成比を調整した III 族窒化物半導体層から構成されている。例えば、適宜選択されたインジウム（元素記号：In）の組成比を有する n 形の窒化ガリウム・インジウム（組成式： $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ ： $0 \leq x \leq 1$ ）が一般的な発光層 103 の構成材料となっている（例えば、特許文献 1 参照）。発光層 103 上には、「閉じ

込め」作用を発揮させるための、下部クラッド層 102 とは反対の伝導形の III 族窒化物半導体から成る上部クラッド層 104 が設けられている。従来より、上部クラッド層 104 の構成材料としては、p 形の窒化アルミニウム・ガリウムが一般的となっている（例えば、非特許文献 1 参照）。

【0003】

発光スペクトルの半値幅が狭く、単色性に優れる発光を得るために、発光層 103 を量子井戸構造とするのは既知である（例えば、特許文献 2 参照）。量子井戸構造にあって、井戸（well）層 103a は n 形 $Ga_xIn_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) から構成するのが一般化している。一方、井戸層 103a 内に発光及びキャリアを「閉じ込める」ために井戸層 103a に接合して設ける障壁（barrier）層 103b は、井戸層 103a よりも禁止幅の大きな III 族窒化物半導体から構成されている。例えば、 $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) から構成するのが好例である（上記の特許文献 2 参照）。発光層 103 を構成する量子井戸構造には、数量的に唯一の井戸層 103a を含む単一量子井戸（英略称：SQW）構造がある。また、井戸層 103a と障壁層 103b との接合対を周期的に反復して積層させた複数の井戸層 103a を備えた多重量子井戸（英略称：MQW）構造とが知られている。因みに、図 1 には、発光層 103 は、井戸層 103a と障壁層 103b との接合対を 3 周期に反復して積層して構成した MQW 構造の発光層 103 を例示してある。

【0004】

上記の如くの従来の LED 用途の積層構造体 11 は、基板 101 側に n 形伝導層（具体的には、下部クラッド層 102）を、表面側に上部クラッド層 104 をなす p 形の伝導層を設けている配置上の構成から、p-サイドアップ型と称されている。III 族窒化物半導体 LED にあって極く一般的となっている p-サイドアップ型の LED 10 は、p 形の上部クラッド層 104 の表面に直接、接触させて p 形オーミック電極 105 を形成して構成されている。接触抵抗の低い p 形オーミック電極 105 を形成するためには、p 形上部クラッド層 104 を導電性の良好な p 形伝導層から構成する必要がある。上記した様に、p 形上部クラッド層 104 は従来よりマグネシウム（元素記号：Mg）を添加（doping）した

GaN層から構成するのが一般的である（上記の非特許文献1参照）。しかしながら、気相成長手段に依り形成されるMg添加GaN層は、アズ・グローン（a s - g r o w n）状態では高抵抗であり、このため、p形層となすために気相成長後に於いて、熱処理或いは真空中での電子線照射処理を及ぼす等の煩雑な操作が要求されている（例えば、特許文献3参照）。更には、上部クラッド層104の表面に設けられた禁止帯幅の小さな砒化窒化ガリウム（化学式： GaAsN ）混晶層を設け、同層に接触させてオーミック電極を設ける技術も開示されている（例えば、特許文献4参照）。

【0005】

翻って、III-V族化合物半導体の一種である単量体のリン化硼素（化学式：BP）では、マグネシウム（Mg）のドーピングに依り、p形結晶層が得られるとされている（例えば、特許文献5参照）。また、p形リン化硼素結晶層を利用して発光素子を形成するに際しては、p形オーミック電極は金（Au）・亜鉛（Zn）合金から構成されている（例えば、特許文献6参照）。従来技術に依るp形リン化硼素結晶層は、例えば、有機金属化学的気相堆積法（MOCVD）手段により、 $850^{\circ}\text{C} \sim 1150^{\circ}\text{C}$ の高温で形成されている（例えば、特許文献5参照）。一方で、上記の様な量子井戸構造の井戸層をなすn形 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）の実用的な気相成長温度は $600^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ と低温となっている（例えば、特許文献7参照）。そもそも薄層である井戸層のn形 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）からのインジウム（In）の揮散を抑制して、目標とするインジウム組成の井戸層を安定してもたらすためである。

【0006】

【特許文献1】

特公昭55-3834号公報

【特許文献2】

特開2000-133884号公報

【特許文献3】

特開昭53-20882号公報

【特許文献4】

特開平 11-40890 号公報

【特許文献 5】

特開平 2-288388 号公報

【特許文献 6】

特開平 10-242569 号公報

【特許文献 7】

特開平 6-260680 号公報

【非特許文献 1】

赤崎 勇編著、「III族窒化物半導体」、1999年12月8日、初版、(株)培風館、13章及び14章。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

例えば、順方向電圧 (V_f) または閾値 (V_{th}) 電圧の低減された発光素子を得るには、低い接触抵抗のオーミック電極を形成する技術も重要である。p サイドアップ型の発光素子にあっては、特に、p 形オーミック電極を如何に低抵抗の p 形伝導層に接触させて形成するかが肝要となっている。これには、低抵抗の p 形伝導層となすために煩雑な操作を必要とする従来の III 族窒化物半導体層に代替して、上記の例えば、マグネシウム (Mg) を添加した p 形リン化硼素半導体結晶層から p 形上部クラッド層を形成する手段も一つの得策と想到され得る。一例として挙げれば、薄膜層を積層させてなる量子井戸構造の発光層上に、マグネシウム (Mg) を添加してなる p 形リン化硼素結晶層を上部クラッド層として設け、更に、上部クラッド層に接触させて p 形オーミック電極を形成して p サイドアップ型発光素子を形成する手法がある。

【0008】

しかしながら、上記の従来の技術例に見られる如く、量子井戸構造の発光層を構成する井戸層と p 形リン化硼素層とでは、好適な気相成長温度が大幅に相違している。このため、高温で p 形リン化硼素層を気相成長させる際に、井戸層をなすインジウム窒化物半導体層のインジウム組成比に変動を誘因する結果を招いている。インジウム組成比の変動は、一般にインジウム組成比の減少として現れ

、井戸層内に於ける量子準位を不安定に変化させる要因となっている。これに因り、所望の波長の単色性に優れる発光をもたらすリン化硼素系半導体発光素子を安定して得るに支障を来している。また、障壁層、例えば、Ga₂Nからなる障壁層と井戸層間での接合障壁差が小となるため、光及びキャリアの「閉じ込め」効果が十分に発揮されず、従って、高強度の発光を呈するリン化硼素系半導体発光素子を提供するに支障となっている。

【0009】

III族窒化物半導体の薄膜層から構成される量子井戸構造からなる発光層上に、形成が容易なp形リン化硼素半導体層を単純に設けたところで、電気的特性或いは発光特性を良好とするリン化硼素系半導体発光素子が安定して得られる現状ではない。これは、一重にIII族窒化物半導体からなる量子井戸構造のn形発光層とp形リン化硼素半導体層からなるpn接合構造の形成にあつて、それを好適に形成する技術が明確となっていないからである。特に、量子井戸構造を構成する障壁層及び井戸層共々、数十ナノメータ（単位：nm）或いは数nm程度の層厚の薄膜層であるため、これらの薄膜層の熱的変質を抑制しつつ、p形リン化硼素半導体層を上部クラッド層として接合させる技術が求められている。

【0010】

また、p形リン化硼素半導体層からなるp形上部クラッド層について、発光領域に広範囲に素子を動作させる電流を拡散できるp形電極の構成も求められている。本発明は、半値幅が小さく単色性に優れる発光をもたらせる量子井戸構造の発光層を備え、尚且つ、量子井戸構造の発光層をなす、特に、含インジウム窒化物半導体の薄膜からなる井戸層の熱的変性を抑制しつつ、良好な順方向電圧及び逆方向耐電圧をもたらす積層構成の基に形成されたp形リン化硼素層からなるp形上部クラッド層を備えたp-サイドアップ型のリン化硼素系半導体素子を構成するためになされたものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成する本発明は、下記にある。

(1) 単結晶基板の表面上に設けられたn形の下部クラッド（clad）層と

、n形下部クラッド層上に設けられたn形のIII族窒化物半導体からなる井戸（well）層と障壁（barrier）層とを備えた量子井戸（QW）構造の発光層と、発光層上に設けられたp形リン化硼素系半導体からなる上部クラッド層と、p形上部クラッド層に接触させてp形のオーミック（ohmic）電極とが形成されて成るリン化硼素系半導体発光素子に於いて、p形上部クラッド層が、上記量子井戸構造の最終端を成すn形III族窒化物半導体からなる障壁層または井戸層に接合させたリン化硼素系半導体から成る非晶質層を介して設けた、p形リン化硼素系半導体単結晶層から構成されていることを特徴とするリン化硼素系半導体発光素子、

（2）上記非晶質層が、上記井戸層よりも低温で成長されたリン化硼素系半導体非晶質層であることを特徴とする上記（1）項に記載のリン化硼素系半導体発光素子、

（3）上記非晶質層上に、当該非晶質層よりも高温で成長されたリン化硼素系半導体から成る第2の非晶質層を有し、当該第2の非晶質層に接合してp形上部クラッド層が設けられていることを特徴とする上記（1）又は（2）項に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

（4）p形上部クラッド層は、転位密度が量子井戸構造の発光層を成す障壁層及び井戸層の転位密度以下であるp形リン化硼素系半導体単結晶層から構成されていることを特徴とする上記（1）～（3）項の何れか1項に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

（5）p形上部クラッド層に設けられるp形電極が、p形上部クラッド層に接触して設けられた、p形上部クラッド層を成すp形リン化硼素系半導体単結晶層と非オーミック接触する材料から形成された底面電極と、底面電極上に設けられた、p形上部クラッド層を成すp形リン化硼素系半導体単結晶層とオーミック接触する材料から形成されたp形オーミック電極との積層構造から構成されていることを特徴とする上記（1）～（4）項の何れか1項に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

（6）p形クラッド層に設けられるp形電極の底面電極が、金（Au）・錫（Sn）、または金・珪素（Si）合金から構成され、p形オーミック電極が金・

ベリリウム (B e) 、または金・亜鉛 (Z n) 合金から構成されている、ことを特徴とする上記 (5) 項に記載のリン化硼素系半導体発光素子、

(7) p 形オーミック電極が p 形電極の底面電極上に形成され、かつ底面電極が形成されていない p 形クラッド層の表面上に帯状電極として延在していることを特徴とする上記 (5) 又は (6) 項に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

(8) 上記 (1) ~ (7) 項のいずれか 1 項に記載のリン化硼素系半導体発光素子からなる発光ダイオード。

(9) 単結晶基板の表面上に、n 形の下部クラッド層と、n 形の下部クラッド層上に設けられた n 形の III 族窒化物半導体からなる井戸層と障壁層とを備えた量子井戸構造の発光層と、発光層上に設けられた p 形リン化硼素系半導体単結晶からなる上部クラッド層とを順次、積層させた後、p 形上部クラッド層に接触させて p 形のオーミック電極を形成してリン化硼素系半導体発光素子を製造する方法に於いて、上記の量子井戸構造の最終端を成す n 形 III 族窒化物半導体からなる障壁層または井戸層に接合させて、量子井戸を構成する最終端の障壁層または井戸層よりも低温でリン化硼素系半導体から成る非晶質層を積層させた後、当該非晶質層上に p 形リン化硼素系半導体単結晶層を形成することを特徴とするリン化硼素系半導体発光素子の製造方法。

(10) リン化硼素系半導体から成る非晶質層を堆積する第 III 族及び第 V 族構成元素の原料の単位時間当たりの濃度、即ち、V/III 比率が 0.2 ~ 50 の範囲内であることを特徴とする上記 (9) 項に記載のリン化硼素系半導体発光素子の製造方法。

(11) リン化硼素系半導体から成る非晶質層を 350 ~ 650℃ の範囲の温度で形成した後、p 形リン化硼素系半導体単結晶層を 1000 ~ 1200℃ の範囲の温度で形成することを特徴とする上記 (9) 又は (10) 項に記載のリン化硼素系半導体発光素子の製造方法。

(12) p 形リン化硼素系半導体単結晶層を気相成長法で形成した後、低抵抗化のための熱処理を行わないことを特徴とする上記 (9) ~ (11) 項のいずれか 1 項に記載のリン化硼素系半導体発光素子の製造方法。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明では、量子井戸構造の最終端を成す n 形 III 族窒化物半導体からなる障壁層または井戸層に接合させて形成する非晶質層をリン化硼素系半導体層から構成する。リン化硼素系半導体とは、硼素（元素記号：B）とリン（元素記号：P）とを含む立方晶閃亜鉛鉱結晶型の III-V 族化合物半導体である。例えば、 $B_{\alpha}Al_{\beta}Ga_{\gamma}In_{1-\alpha-\beta-\gamma}P_{1-\delta}As_{\delta}$ （ $0 < \alpha \leq 1$ 、 $0 \leq \beta < 1$ 、 $0 \leq \gamma < 1$ 、 $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 1$ 、 $0 \leq \delta < 1$ ）、また例えば、 $B_{\alpha}Al_{\beta}Ga_{\gamma}In_{1-\alpha-\beta-\gamma}P_{1-\delta}N_{\delta}$ （ $0 < \alpha \leq 1$ 、 $0 \leq \beta < 1$ 、 $0 \leq \gamma < 1$ 、 $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 1$ 、 $0 \leq \delta < 1$ ）がある。より具体的には、単量体のリン化硼素（BP）、リン化硼素・ガリウム・インジウム（組成式 $B_{\alpha}Ga_{\gamma}In_{1-\alpha-\gamma}P$ ： $0 < \alpha \leq 1$ 、 $0 \leq \gamma < 1$ ）、また、窒化リン化硼素（組成式 $BP_{1-\delta}N_{\delta}$ ： $0 \leq \delta < 1$ ）や砒化リン化硼素（組成式 $B_{\alpha}P_{1-\delta}As_{\delta}$ ）等の複数の V 族元素を含む混晶である。特に、単量体のリン化硼素（BP）はリン化硼素系半導体混晶の基本的な構成要素であり、広禁止帯幅の BP を基材とすれば、禁止帯幅の広いリン化硼素系混晶を形成することができる。

【0013】

リン化硼素系半導体層は、例えば、ハロゲン（halogen）法（「日本結晶成長学会誌」、Vol. 24, No. 2（1997）、150頁参照）、ハイドライド法（J. Crystal Growth, 24/25（1974）、193～196頁参照）、並びに分子線エピタキシャル法（J. Solid State Chem., 133（1997）、269～272頁参照）等の気相成長手段に依り形成できる。また、有機金属化学的気相堆積（MOCVD）法（Inst. Phys. Conf. Ser., No. 129（IOP Publishing Ltd.（UK、1993）、157～162頁参照）に依り気相成長できる。特に、MOCVD法はトリエチル硼素（分子式： $(C_2H_5)_3B$ ）等の易分解性の物質を硼素源としているため、より低温で非晶質層を気相成長させるに有利な成長手段となる。これらの気相成長手段に依り、リン化硼素系半導体から成る非晶質層を形成する際には、 $B_{13}P_2$ 等の硼素多量体の発生に因り、単量体のリン化硼素（BP）を基材とする非晶質のリン化硼素系半導体層の成長が

阻害されるのを回避するため、120.0℃以下の温度が適する。一方で、非晶質のリン化硼素系半導体層を構成する元素（構成元素）の原料を気相成長領域で十分に熱分解でき、成膜を進行させることができる250℃以上とするのが適する。

【0014】

非晶質のリン化硼素系半導体層を安定して気相成長させるには、気相成長を実施する領域（気相成長領域）に供給する第III族及び第V族構成元素の原料の単位時間あたりの濃度比率、所謂、V／III比率を好適な範囲とする必要がある。V／III比率を0.2未満と小とすると、球状の硼素（B）結晶粒が顕著に発生し、表面を平坦とする非晶質層を得るに至らない。V／III比率を50を超えて大とすると多結晶のリン化硼素系半導体層が帰結される場合があり好ましくない。多結晶とは、非晶質と単結晶の部位が混在している、或いは配向する結晶方向を相違する柱状単結晶の集合体からなることを指す。従って、非晶質のリン化硼素系半導体層を安定して得るに適するV／III比率は、0.2以上で50以下の範囲にある。例えば、三塩化硼素（分子式： BCl_3 ）と三塩化リン（分子式： PCl_3 ）とを構成元素の原料とするハロゲン気相成長法にあって、V／III比率は、気相成長領域に供給する BCl_3 に対する PCl_3 の流量を制御すれば調整できる。非晶質層或いは多結晶層は、例えば、X線回折法或いは電子線回折法等に依る回折パターン（*diffraction pattern*）から判別できる。非晶質層の回折パターンはハロー（*halo*）なものとなる。

【0015】

リン化硼素系半導体からなる非晶質層は、発光層を成す量子井戸構造の最も表面側の終端（最終端）の井戸層または障壁層の何れの層上にも設けられが、最終端の障壁層に接合させて設ける積層構成が最も好ましい。井戸層に接合させて設けた最終端の障壁層は、井戸層の被膜層として、非晶質のリン化硼素系半導体層の気相成長時に於ける例えば、昇華に依る井戸層の消失を抑止するに効果的に作用する。障壁層または井戸層をなすIII族窒化物半導体層の気相成長温度以下の低温に於いて、非晶質のリン化硼素系半導体層を設ける手法は、例えば、インジウム（In）等の凝縮に因る井戸層の熱的変性を防止する効果を有する。特に、

井戸層の場合よりも低温で気相成長させることとすれば、井戸層と併せて障壁層の熱的変性をより回避するにも有効な手法となる。しかしながら、障壁層及び井戸層より低温での気相成長が好適とは云え、非晶質のリン化硼素系半導体層を形成するには上記した如く 250℃未満の低温は、構成元素の原料の熱分解の効率の低さからして不適である。

【0016】

上記の非晶質層上に更に、上記の非晶質層よりも高温で気相成長されたリン化硼素系半導体から成る非晶質層を設ける構成とすると、その上に *as-grown* 状態で低抵抗の p 形リン化硼素系半導体単結晶層を簡便に得るに貢献できる。このような室温で低抵抗の p 形リン化硼素系半導体単結晶層をもたらす非晶質層は、リン原子等の第 V 族元素に対し化学量論的に硼素等の第 III 族元素を富裕に含むリン化硼素系半導体層より好適に形成できる。当量的に硼素を富裕に含む非晶質層は、その下方の非晶質層を形成した温度より高温で好都合に形成できる。例えば、障壁層または井戸層上に 350℃～650℃の範囲の温度で非晶質層を形成した後、1000℃～1200℃の範囲の温度で、低抵抗の p 形リン化硼素系半導体単結晶層を *as-grown* で形成するための下地層となる非晶質層を形成する手法がある。気相成長手段を変更して、これら双方の非晶質を形成する手法もあるが、障壁層等上に設ける非晶質層の形成に引き続き、p 形リン化硼素系半導体単結晶層を得るための下地となる非晶質層を形成する手法が簡易であり利便である。p 形リン化硼素系半導体単結晶層の下地となる非晶質層を比較的高温で形成するに際しては、障壁層或いは井戸層に接合させて設けた非晶質層は、障壁層或いは井戸層の熱分解を抑制できる保護層としての作用を発揮する。非晶質層の化学量論的組成は、例えば、オージェ (Auger) 電子分光法等の元素定量分析手段に依る定量結果を基にして決定できる。

【0017】

非晶質のリン化硼素系半導体層を介在させると、低抵抗の p 形リン化硼素系半導体単結晶層が形成できるに加えて、転位密度の小さな良質のリン化硼素系半導体単結晶層を形成するに効果を上げられる。格子整合性に欠ける結晶基板上に形成された量子井戸構造の発光層にあって、障壁層及び井戸層の内部を貫通する転

位の密度は大凡、約 10^{10} cm^{-2} を越える大きなものとなっている。本発明に係わる障壁層或いは井戸層に接合させて設けるリン化硼素系半導体から成る非晶質層は、この高密度で存在する転位の p 形リン化硼素系半導体単結晶層への侵入を、障壁層或いは井戸層との接合界面で阻止する機能を有する。このため、リン化硼素系半導体から成る非晶質層を介在させることに依り、*as-grown* で p 形の伝導を呈し、且つ転位密度を $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 以下とする結晶性に優れる低抵抗のリン化硼素系半導体単結晶層がもたらされる。この様な低転位密度で尚且つ、低抵抗の p 形リン化硼素系半導体単結晶層は、転位を介して素子駆動電流の局所的な漏洩に因る耐圧不良を防止するに寄与できる p 形クラッド層を構成するに優位に利用できる。

【0018】

本発明に係わる p 形上部クラッド層は、*as-grown* 状態で既に低抵抗であるため、素子を駆動するための電流（素子駆動電流）は、上部クラッド層から直下の領域に在る例えば、井戸層に限定的に流通してしまう。素子駆動電流のこの短絡的な流通を回避するために、本発明では、上記の如く形成された上部クラッド層の表面に接触して設ける p 形電極を、同層の表面に接触する底面電極を、p 形リン化硼素系半導体単結晶層に対しオーミック接触性を呈しない、非オーミック性の材料から構成する。p 形電極の底面電極を構成する好適な材料として、例えば、第IV族元素を含む金（Au）・錫（Sn）合金、または金・珪素（Si）合金を例示できる。錫（Sn）は、リン化硼素を構成する硼素（B）及びリン（P）より原子半径が大きい。従って、アロイ（alloy）処理等に於いて、p 形リン化硼素系半導体単結晶層の内部へ徒に熱拡散するのが避けられ、p 形リン化硼素系半導体単結晶層の結晶性を良好に維持するに有効となる。

【0019】

金（Au）・珪素（Si）合金は、リン化硼素系半導体でより拡散し難い元素である珪素を含むため、珪素の熱拡散に因る p 形リン化硼素系半導体単結晶層の乱雑化をより良く抑制できる。一方で、真空蒸着手段等の手段に依りそれを形成するに際し、金・錫合金の場合に比較してより高温の環境を要する。従って、p 形リン化硼素系半導体層、しいては、障壁層或いは井戸層の熱的な変性をより良

く防止できる底面電極を形成するには、金・錫合金がより好適である。また、熱拡散に因り、p 形リン化硼素系半導体単結晶層、ひいては、障壁層或いは井戸層が結晶的に乱雑となるのを防止する意図では、金・珪素合金膜から底面電極を好適に形成できる。何れの合金膜を利用しても、p 形電極の底面電極を非オーミック性の材料から構成することに依り、素子動作電流が、低抵抗の p 形上部クラッド層を経由して直下の障壁層或いは井戸層へと短絡的に流通するのを回避できる。

【0020】

例えて説明するに、p 形クラッド層を経由して外部へ発光を取り出す方式の LED にあつては、p 形電極の射影領域に在る井戸層からの発光は、p 形電極に因り遮光されるため、外部へ効率的に取り出すのが難しい。底面電極上に、p 形上部クラッド層とオーミック接触する材料からなるオーミック性電極を形成すれば、p 形電極の射影領域以外の素子動作電流を障壁層或いは井戸層の広範囲に平面的に流通できる。p 形リン化硼素系半導体単結晶層にオーミック接触する電極は例えば、第II族元素を含む金 (Au) ・ベリリウム (Be)、金 (Au) ・亜鉛 (Zn) 合金等から構成できる。特に、金・ベリリウム合金からは、底面電極との密着性に優れ、且つ、接触抵抗の低いオーミック電極を形成できる。この様に非オーミック性材料からなる底面電極とオーミック性材料とを積層させてなる p 形電極は、p 形リン化硼素系半導体単結晶層について接触抵抗が高い非オーミック材料から構成した底面電極に依って、流通を阻害された素子動作電流を、p 形電極の射影領域以外の、遮光されない、所謂、外部に開放された発光領域に流通させる作用を有する。開放された発光領域に広範囲に亘り素子駆動電流を均等に流通させるために、p 形オーミック電極は、形状的にもまた間隔的にも開放された発光領域に於いて均等な電位分布が形成される様に配置するのが望ましい。この様に p 形オーミック性電極を配置する手段は、発光領域面から均一な強度の発光をもたらす高発光強度の LED をもたらすに貢献できる。

【0021】

【作用】

n 形のIII族窒化物半導体からなる井戸層と障壁層とを備えた量子井戸構造の

発光層と、発光層上に p 形リン化硼素系半導体単結晶からなる上部クラッド層と、p 形上部クラッド層に接触させて p 形のオーミック電極とが形成されて成るリン化硼素系半導体発光素子に於いて、好ましくは量子井戸構造の最終端を成す n 形 III 族窒化物半導体からなる障壁層に接合させて設けられた、障壁層或いは井戸層よりも低温で気相成長されたリン化硼素系半導体から成る非晶質層は、障壁層或いは井戸層を含めて、それらが熱的に劣化するのを防止する作用する。

【0022】

また、好ましくは量子井戸構造の最終端を成す n 形 III 族窒化物半導体からなる障壁層に接合させて設けられた、障壁層或いは井戸層よりも低温で気相成長されたリン化硼素系半導体から成る非晶質層は、障壁層及び井戸層からの転位の伝搬を防止する作用を有する。

【0023】

上記の障壁層或いは井戸層よりも低温で気相成長させた非晶質層よりも高温で気相成長させたリン化硼素系半導体から成る非晶質層は、a s - g r o w n 状態で低抵抗の p 形リン化硼素系半導体単結晶層をもたらし下地層として作用する。

【0024】

p 形リン化硼素系半導体層上に設ける p 形電極にあつて、リン化硼素系半導体単結晶に非オーミック接触をなす材料から構成した底面電極は、素子駆動電流を流通させる際の抵抗体として、外部へ発光を取り出すのが困難な p 形電極の射影領域に在る量子井戸構造の発光層へ素子駆動電流が短絡的に流通するのを防止する作用を有する。

【0025】

上記の底面電極と共に p 形電極をなす、p 形リン化硼素系半導体単結晶にオーミック接触する材料からなるオーミック電極は、素子駆動電流を、外部に開放された発光領域に優先的に流通させる作用を有する。

【0026】

【実施例】

リン化硼素系半導体として代表的なリン化硼素 (B P) 非晶質層を利用して発光ダイオード (L E D) を構成する場合を例にして本発明に係わるリン化硼素系

化合物半導体素子を具体的に説明する。

【0027】

図2にpn接合型ダブルヘテロ(DH)接合構造のLED12を作製するに用いた積層構造体13の断面構造を模式的に示す。図3に図2のLEDの平面構造を模式的に示す。図2に於いて、図1に揭示した従来のLED10の構成要素と同一の構成要素については、図1と同一の符号を付してある。

【0028】

基板101には、(0001)-サファイア(α - Al_2O_3 単結晶)を使用した。基板101の(0001)-表面上には、常圧(略大気圧)有機金属気相エピタキシー(MOVPE)手段を利用して、n形窒化ガリウム(GaN)からなる下部クラッド層102を堆積させた。下部クラッド層102は、トリメチルガリウム(分子式: $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$)をガリウム(Ga)源とし、また、アンモニア(分子式: NH_3)を窒素源として、1050℃で堆積した。下部クラッド層102をなすn形GaN層のキャリア濃度は珪素(Si)のドーピングにより $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に調整し、層厚は2800nmとした。下部クラッド層102の成長を上記のガリウム源の供給を停止して終了させた後、窒素源($=\text{NH}_3$)と水素との混合雰囲気中でサファイア基板101の温度を750℃に降温させた。

【0029】

然る後、上記のガリウム源と共にインジウム(In)源のトリメチルインジウム(分子式: $(\text{CH}_3)_3\text{In}$)とを用いて、n形下部クラッド層102上にn形窒化ガリウム・インジウム($\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$)から成る井戸層103a-1を形成した。井戸層103a-1を構成する上記の窒化ガリウム・インジウム層は、インジウム組成を相違する複数の相(phase)から構成される多相構造層となっており、その平均的なインジウム組成は0.10(=10%)であった。井戸層103aの層厚は10nmとした。井戸層103a-1には、上記の $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}/\text{NH}_3/\text{H}_2$ 反応系常圧MOCVD手段により、750℃でn形窒化ガリウム(GaN)からなる障壁層103b-1を接合させて設けた。障壁層103b-1の層厚は、20nmとした。障壁層103b-1には、上記の多相構造の $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$ から成る井戸層103a-2を再び、設けた。この

井戸層 103a-2 の層厚は、量子井戸構造の発光層 103 を構成する終端の障壁層 103b-2 との接合により、より長波長の発光をもたらすに好都合となる伝導帯及び価電子帯の曲折したバンド (band) 構造を形成するために、先の井戸層 103a-1 より薄い 8 nm とした。次に、井戸層 103a-2 に接合させて、膜厚を先の障壁層 103b-1 と同一の 20 nm とする量子井戸構造の発光層の終端をなす障壁層 103b-2 を設けた。

【0030】

井戸層と障壁層とを交互に 2 周期に亘り重層させて、量子井戸構造の発光層 103 を形成した後、窒素源 ($=\text{NH}_3$) と水素との混合雰囲気中でサファイア基板 101 の温度を 450℃ に降温させた。次に、上記の障壁層及び井戸層を気相成長させた温度よりも低温で、量子井戸構造の発光層 103 の終端をなす障壁層 103b-2 に接合させて、アンドープのリン化硼素 (BP) からなる非晶質層 201 を設けた。リン化硼素からなる非晶質層 201 は、トリエチル硼素 (分子式: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$) / ホスフィン (分子式: PH_3) / H_2 反応系常圧 MOCVD 手段に依り設けた。非晶質層 201 の層厚は 15 nm とした。非晶質層 201 を形成した後、リン源 ($=\text{PH}_3$) と水素との混合雰囲気中でサファイア基板 101 の温度を 450℃ から 1025℃ に昇温させた。

【0031】

次に、上記と同一の $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 反応系常圧 MOCVD 手段と気相成長装置を使用して、非晶質層 201 に接合させて、先の非晶質層 201 よりも高温で非晶質層 202 を設けた。非晶質層 202 を気相させる際の V/III 比率 ($=\text{PH}_3/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$) は 16 に設定したことに依り、非晶質層 202 は硼素 (B) をリン (P) に対して化学量論的に富裕に含む p 形伝導層となった。この高温で気相成長させた非晶質層 202 の層厚は 15 nm とした。

【0032】

引き続き、1025℃ で、上記と同一の $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 反応系常圧 MOCVD 手段と気相成長装置を使用して、非晶質層 202 に接合させて、アンドープで p 形のリン化硼素単結晶層を上部クラッド層 203 として設けた。上部クラッド層 203 をなすアンドープで p 形のリン化硼素単結晶層の層厚は 58

0 nmとした。

【0033】

上部クラッド層 203 の気相成長を終え、積層構造体 13 の形成をした後、積層構造体 13 を室温近傍の温度に冷却した。その後、p 形上部クラッド層 203 及び発光層 103 について、電氣的或いは結晶構造的に評価した。p 形上部クラッド層 203 は、一般の電解 C-V (容量-電圧) 法に依って計測されたキャリア濃度を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とする、as-grown 状態で既に、低抵抗の p 形導電層であった。一般的な断面 TEM 技法を利用して計測された転位密度は平均して、 $1 \times 10^3 / \text{cm}^2$ 未満であった。転位密度を $1 \times 10^2 / \text{cm}^2$ 以下とする領域も部分的に存在していた。一方、発光層 103 を構成する障壁層 103b-1, 2 及び井戸層 103a-1, 2 の内部の転位密度は約 $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ であった。また、量子井戸構造の発光層をなす障壁層及び井戸層の層厚は、変化は無く、特に、非晶質層とヘテロ (異種) 接合をなす最終端の障壁層に内部には、高温での GaN の分解に起因する微小な空洞の発生も認められなかった。特に、本実施例では、量子井戸構造の最終端をなす障壁層に接合する非晶質層と、その非晶質層に接合させてより高温で成長させた非晶質層、及びそれを下地層として形成した p 形リン化硼素層のいずれをもアンドープ層から形成したために、ドーピングした不純物の拡散に因る障壁層と井戸層との接合界面の乱雑化も抑制されていた。

【0034】

積層構造体 13 の表層をなす p 形上部クラッド層 203 の中央部には、p 形電極 204 を配置した。p 形電極 204 の底面電極 204a は、p 形リン化硼素単結晶について非オーミック性の接触をなす金・錫 (Au 98 重量%・Sn 2 重量%) 合金から構成した。底面電極 204a の平面形状は円形とし、直径は $130 \mu\text{m}$ とした。底面電極 204a 上には、金・ベリリウム (Au 99 重量%・Be 1 重量%) からなる p 形オーミック電極 204b を設けた。p 形オーミック電極 204b は、図 3 に示される如く、互いに直交する幅を $60 \mu\text{m}$ とする 2 本の帯状の電極から構成した。帯状の電極 204b が直角に交差する交差点と、円形の底面電極 204a の平面形状の中心点は一致させた。また、帯状電極 204b は

、LED12の外部に開放された発光領域205に延在させて設けた。更に、結線（ボンディング）用の台座（pad）電極とするために、底面電極204a及び底面電極204a上に在る帯状電極204b上には、厚さ約 $1.7\mu\text{m}$ の金（Au）の真空蒸着膜204cを被着させた。一方のn形電極206は、メタン（分子式： CH_4 ）／アルゴン（元素記号：Ar）／ H_2 混合ガスを使用するプラズマエッチング法により、図3に示す如く、不要部分を除去して、下部クラッド層102を露出させた後、その露出させた表面に図2及び図3に示す如く配置した。

【0035】

上記の構成からなるp形電極204を備えた一辺を $300\mu\text{m}$ の平面形状を正方形とするLED12に順方向に素子駆動電流を流通し発光特性を確認した。LED13からは中心の波長を 442nm とする青色帯光が放射された。発光スペクトルの半値幅は 120m eV （単位： m eV ）であった。一般的な積分球を利用して測定される樹脂モールド以前のチップ（chip）状態での輝度は 7mcd であった。また、p形オーミック電極204を転位密度が特に小さいp形リン化硼素層203に接触させて設ける構成としたため、従来例に見られる如くの転位を介して、素子駆動電流が短絡的に量子井戸構造の発光層105へ流通してしまうことに因る微小な発光輝点の発生は認められなかった。近視野発光パターンからしても、発光強度は外部に開放された発光領域205の略全面で均一となった。

【0036】

また、低転位密度のp形リン化硼素単結晶層203に接触させてp形電極204を設ける構成としたため、局所的な耐圧不良（local breakdown）も認められなかった。このため、順方向電流を 20mA とした際の順方向電圧（所謂、 V_f ）を約 3V とし、逆方向電流を $10\mu\text{A}$ とした際の逆方向電圧（ V_r ）は 8V 以上とする良好な整流特性のLED12が提供された。

【0037】

【発明の効果】

本発明に依れば、III族窒化物半導体からなる井戸層と障壁層とを備えた量子

井戸構造の n 形発光層上に p 形リン化硼素系半導体単結晶からなる上部クラッド層を形成するに際し、障壁層及び井戸層の熱的変性を防止するためのリン化硼素系半導体非晶質層と、次に、p 形リン化硼素系半導体単結晶層をもたらし下地層としての非晶質層とを介在させて設ける積層構成としたので、a s - g r o w n 状態で低抵抗であり、且つ、転位密度の小さな p 形リン化硼素単結晶層を設けることができ、従って、耐圧不良のない良好な、整流特性を呈する単色性に優れたリン化硼素系半導体発光素子をもたらしに効果を奏する。

【0038】

また、本発明に依れば、低抵抗の p 形リン化硼素系半導体単結晶層に設ける p 形電極を、非オーミック性材料からなる底面電極と、逆にオーミック接触する材料からなるオーミック電極とから構成することとしたので、素子駆動電流を外部に開放された発光領域に有効に拡散できるため、高い発光強度のリン化硼素系半導体発光素子を提供するに効果を上げられる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

従来の L E D の断面構造を示す模式図である。

【図 2】

第 1 実施例に記載の L E D の断面構造を示す模式図である。

【図 3】

図 2 に記載した L E D の模式平面図である。

【符号の説明】

- 10、12…L E D
- 11、13…積層構造体
- 101…単結晶基板
- 102…下部クラッド層
- 103…量子井戸構造発光層
- 103 a…井戸層
- 103 b…障壁層
- 104…上部クラッド層

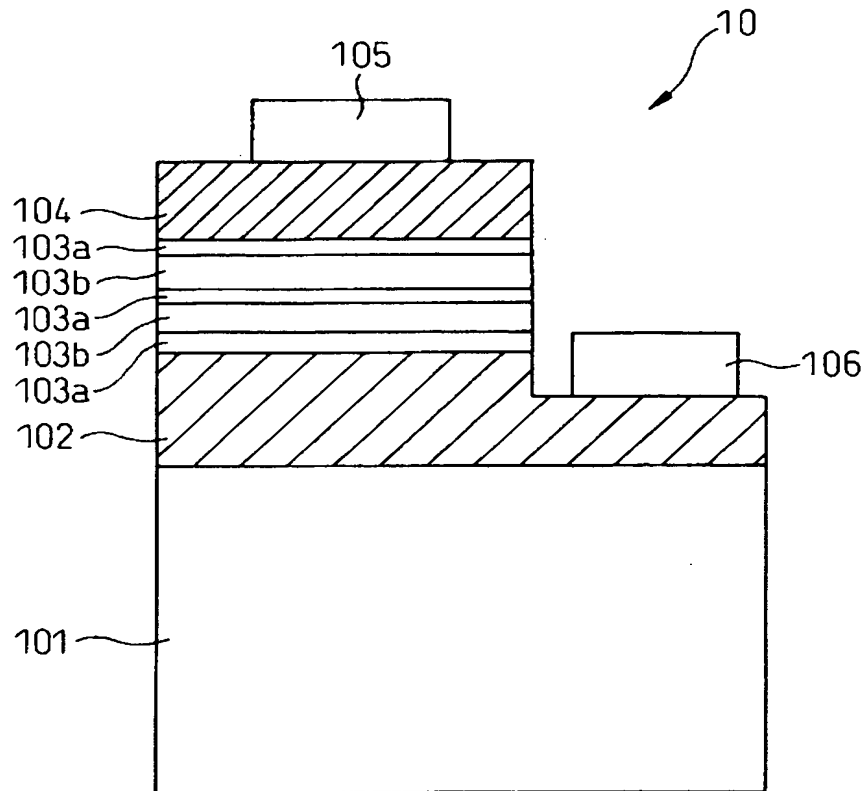
- 1 0 5 … p 形オーミック電極
- 1 0 6 … n 形オーミック電極
- 2 0 1 …最終端の障壁層に接合させたリン化硼素非晶質層
- 2 0 2 … p 形リン化硼素層の下地層としたリン化硼素非晶質層
- 2 0 3 … p 形リン化硼素上部クラッド層
- 2 0 4 a …底面電極
- 2 0 4 b … p 形オーミック電極
- 2 0 4 c …金 (A u) 層
- 2 0 5 …外部に開放された発光領域
- 2 0 6 … n 形電極

【書類名】

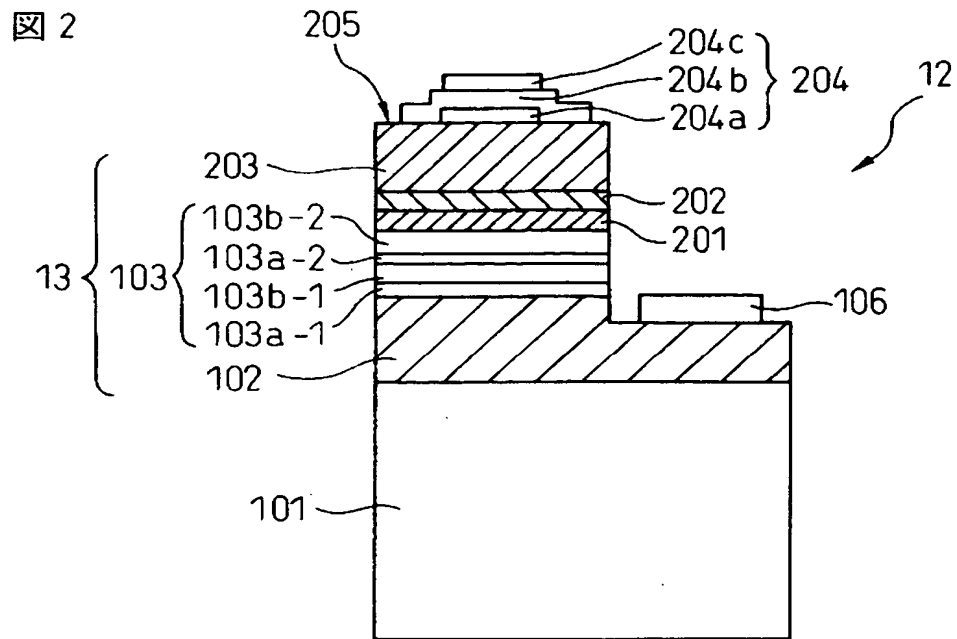
・図面・

【図 1】

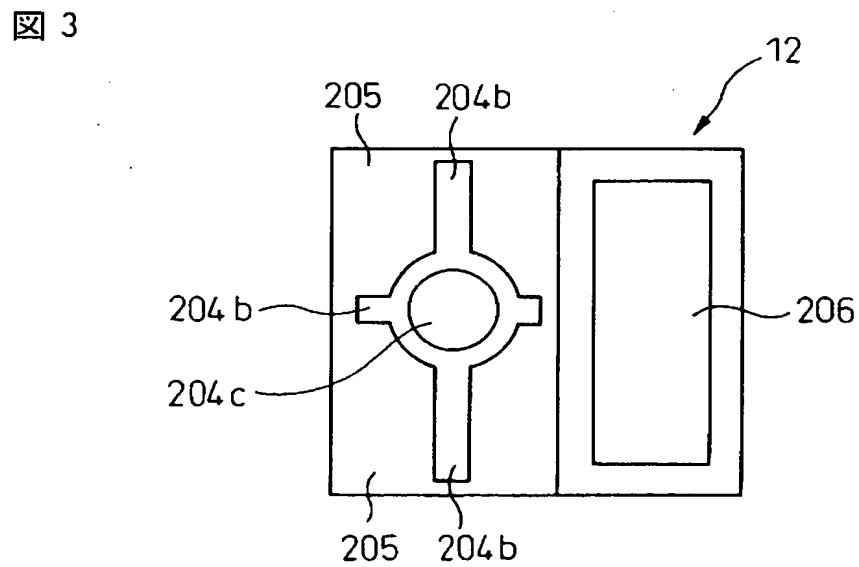
図 1



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 量子井戸構造の発光層を使用して、発光の単色性に優れ、且つ、耐圧不良を発生させない良好な整流特性を備えた高い発光強度のリン化硼素系半導体発光素子を提供できる様にする。

【解決手段】 リン化硼素系半導体からなる障壁層または井戸層より低温で気相成長させた非晶質層及びより高温で成長させた非晶質を介して設けた転位密度が少なく、且つ低抵抗の p 形リン化硼素系半導体単結晶層を p 形クラッド層として利用し、素子を構成する。

【選択図】 図 2

特願 2002-369577

出願人履歴情報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名

昭和電工株式会社